

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 1 0 7 0 3 6	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 107036
(43) 【公開日】 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 4 月 2 0 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) April 20 day
(54) 【発明の名称】 高強度ポリエステル繊維およびその製造法	(54) [Title of Invention] HIGH STRENGTH POLYESTER FIBER AND ITS PRODUCTION METHOD
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
D01F 6/62 302	D01F 6/62 302
301	301
【 F I 】	[FI]
D01F 6/62 302 D	D01F 6/62 302 D
301 Q	301 Q
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 2	[Number of Claims] 2
【出願形態】 O L	[Form of Application] OL
【全頁数】 6	[Number of Pages in Document] 6
(21) 【出願番号】 特願平 9 - 2 6 4 3 3 7	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9 - 264337
(22) 【出願日】 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 9 月 2 9 日	(22) [Application Date] 1997 (1997) September 29 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 0 0 0 0 3 3	[Applicant Code] 000000033
【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社	[Name] ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. (DB 69-053-5364)
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号	[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 1-Chome 2-6
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 加藤 仁一郎	[Name] Kato Jinichiro
【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成工業株式会社内	[Address] Inside of Miyazaki Prefecture Nobeoka City Asahi-cho 6-Chome 4 100 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 藤本 克宏	[Name] Fujimoto Katsuhiro

【住所又は居所】宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化  
(57)【要約】

【課題】 ストッキング、タイツ、ジャージ、水着、ロープ、漁網、縫糸等に応用できる、公知のポリトリメチレンテレフタレート繊維に比較して、高強度と同時に残存伸度が高く、低弾性率、高弾性回復率を兼ね備えた高強度ポリエステル繊維及びその製造法の提供。

【解決手段】 実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成され、強度  $5 \text{ g/d}$  以上、伸度  $20 \sim 40\%$ 、弾性率  $Q$  ( $\text{g/d}$ ) と弾性回復率  $R$  (%) との関係が式 (1) を満足し、損失正接のピーク温度が  $97 \sim 120^\circ\text{C}$  である高強度ポリエステル繊維及びその製造法。

$$0.2 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots (1)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成され、強度  $5 \text{ g/d}$  以上、伸度  $20 \sim 40\%$ 、弾性率  $Q$  ( $\text{g/d}$ ) と弾性回復率  $R$  (%) との関係が式 (1) を満足し、損失正接のピーク温度が  $97 \sim 120^\circ\text{C}$  であることを特徴とする高強度ポリエステル繊維。

$$0.2 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots (1)$$

【請求項2】 極限粘度が1以上の実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成されるポリマーを溶融後紡口より押出し、溶融マルチフィラメントを紡口直下に設けた  $80 \sim 200^\circ\text{C}$  の雰囲気温度に保持した長さ  $5 \sim 100 \text{ cm}$  の保温領域を通過させて急激な冷却を抑制した後、この溶融マルチフィラメントを急冷して固体マルチフィラメントに変え、 $300 \sim 1500 \text{ m/min}$  で引き取り、まず未延伸マルチフィラメントを得て、この未延伸マルチフィラメントを一旦巻き取った後あるいは巻き取ることなく延伸工程に供し、次いで緊張下で熱処理することを特徴とする請求項1の高強度ポリエステル繊維の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高強度ポリエステル繊維に関する。更に詳しくは、発現される強度が高められた、スト

(57) [Abstract]

[Problem] It can apply to hosiery, tights, judge, swimwear, rope, the fishing net and sewing yarn etc, by comparison with poly trimethylene terephthalate fiber of the public knowledge, offer of high strength polyester fiber and its production method where remains elongation is high simultaneously with high strength, holds low elastic modulus and high elastic recovery ratio.

[Means of Solution] It is constituted substantially from poly trimethylene terephthalate, relationship between the strength  $5 \text{ g/d}$  or greater, elongation  $20$  to  $40\%$ , elastic modulus  $Q(\text{g/d})$  and elastic recovery ratio  $R(\%)$  satisfies Formula (1), the high strength polyester fiber and its production method where peak temperature of loss tangent is  $97$  to  $120^\circ\text{C}$ .

$$0.2 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots (1)$$

[Claim(s)]

[Claim 1] It is constituted substantially from poly trimethylene terephthalate, relationship between the strength  $5 \text{ g/d}$  or greater, elongation  $20$  to  $40\%$ , elastic modulus  $Q(\text{g/d})$  and elastic recovery ratio  $R(\%)$  satisfies Formula (1), the high strength polyester fiber which designates that peak temperature of loss tangent is  $97$  to  $120^\circ\text{C}$  as a feature.

$$0.2 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots (1)$$

[Claim 2] Polymer where intrinsic viscosity 1 or more is formed substantially from the poly trimethylene terephthalate after melting from spinneret extrusion, Passing temperature-holding region of length  $5$  to  $100 \text{ cm}$  which is kept in atmospheric temperature of  $80$  to  $200^\circ\text{C}$  which provides dissolving multifilament in spinneret directly below, you controlled sudden cooling rear, quench doing this dissolving multifilament, production method of high strength polyester fiber of the Claim 1 which designates that it changes into solid multifilament, take up, obtains undrawn multifilament first with  $300$  to  $1500 \text{ m/min}$ , after retracting this undrawn multifilament once or it offers to stretching process without retracting, heat treatment does next under tension as a feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards high strength polyester fiber. Furthermore as for

ッキング、タイツ、ジャージ、水着、ロープ、漁網、縫糸等に好適なポリトリメチレンテレフタレート繊維およびその製造法に関する。

[0002]

【従来の技術】テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルに代表されるテレフタル酸の低級アルコールエステルと、トリメチレングリコール（1,3-プロパンジオール）を重縮合させて得られるポリトリメチレンテレフタレートは、優れた弾性回復性、低弾性率（ソフトな風合い）、易染性といったポリアミドに類似した性質と、耐光性、熱セット性、寸法安定性、低吸水性といったポリエチレンテレフタレートに類似した性能を併せ持つ画期的なポリマーであり、その特徴を生かしてBCFカーペット、ブラシ、テニスガット等に応用されている（特開平9-3724号公報、特開平8-173244号公報、特開平5-262862号公報）。

【0003】すなわち、ポリトリメチレンテレフタレート繊維を用いると、耐光性、熱セット性等の性能が低いというポリアミド繊維の性質が改良されると同時に、優れた弾性回復性、低弾性率（ソフトな風合い）、易染性といったポリアミド類似の繊維を提供することが可能となるために、既存のポリアミド繊維を凌駕できる可能性が高い。

【0004】しかしながら、ポリトリメチレンテレフタレート繊維の強度は、高々4 g/d程度であり（例えば、特開昭52-5320号公報）、5 g/d以上の比較的高強度を要求される用途、例えばストッキング、タイツ、ジャージ、水着、ロープ、漁網、縫糸などに用途展開を図る際には、ポリトリメチレンテレフタレート繊維の強度を高めることが是非必要となってくるが、これまでにそのような高強度ポリトリメチレンテレフタレート繊維は知られていない。

【0005】ポリトリメチレンテレフタレート繊維の強度が発現しにくい理由については、明らかではない。しかし、本発明者らの検討では、ポリエチレンテレフタレート繊維と比較すると、ポリエチレンテレフタレート分子は直線に近い形で配向するために、繊維中の単位断面積当たりの分子数が多くなって強度は高くなるが、ポリトリメチレンテレフタレート分子はトリメチレン部分の真ん中のメチレン部分で分子が大きく屈曲する形が熱力学的に最も安定な構造を取るために、単位断面積当たりの分子数が小さくなり強度が低くなることがわかった。従っ

details, it could raise strength which is revealed, it regards preferred poly trimethylene terephthalate fiber and its production method in hosiery, tights, the judge, swimwear, rope, fishing net and sewing yarn etc.

[0002]

[Prior Art] Is represented in terephthalic acid or dimethyl terephthalate lower alcohol ester of terephthalic acid which, condensation polymerization doing trimethylene glycol (1,3-propanediol), poly trimethylene terephthalate which is acquired is epoch-making polymer which has performance which resembles to polyethylene terephthalate such as property and the light resistance, heat set property, dimensional stability and low moisture absorption which resemble to the polyamide such as elastic recovery, low elastic modulus (soft texture) and ease of dyeing which are superior, it utilizes feature and is applied to BCF carpet, brush and the tennis gut etc (Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-3724 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-173244 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-262862 disclosure).

[0003] When namely, poly trimethylene terephthalate fiber is used, when property of polyamide fiber that is improved, the light resistance and heat set property or other performance are low, simultaneously, because it becomes possible to offer polyamide similar fiber such as elastic recovery, low elastic modulus (soft texture) and ease of dyeing which are superior, possibility which can surpass the existing polyamide fiber is high.

[0004] But, strength of poly trimethylene terephthalate fiber is 4 g/d extent at highest and (for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 52-5320 disclosure), the case where applications development is assured to application, for example hosiery, tights, the judge, swimwear, rope, fishing net and sewing yarn etc to which the 5 g/d or greater is required high strength relatively, necessity becomes, as for that kind of high strength poly trimethylene terephthalate fiber it is not known by all means so far that strength of poly trimethylene terephthalate fiber is raised.

[0005] It is not clear concerning reason which strength of poly trimethylene terephthalate fiber is difficult to reveal. But, With examination of these inventors, It compares with polyethylene terephthalate fiber when, As for polyethylene terephthalate molecule in order orientation to do, number of molecules of unit per cross-sectional area in the fiber becoming many in form which is close to straight line, as for strength it becomes high, but as for poly trimethylene terephthalate

て、ポリトリメチレンテレフタレート繊維の高強度化には、特殊な分子構造を考慮した紡糸方法の設計が是非必要となるが、このような検討はこれまでに報告されていない。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、工業的に安定に生産できる、5 g/d以上の強度を持ったポリトリメチレンテレフタレート繊維およびその製造法を提供しようとするにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、強度を向上させるためにはポリトリメチレンテレフタレートポリマーの性質、紡糸条件を極めて特定の狭い範囲に設定することで、上記の課題を解決できる可能性を見出し、更に検討の結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の第一は、実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成され、強度5 g/d以上、伸度20～40%、弾性率Q (g/d)と弾性回復率R (%)との関係が式(1)を満足し、損失正接のピーク温度が97～120℃であることを特徴とする強度ポリエステル繊維、であり、

$$0.2 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots (1)$$

本発明の第二は、極限粘度が1以上の実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成されるポリマーを熔融後紡口より押し出し、熔融マルチフィラメントを紡口直下に設けた80～200℃の雰囲気温度に保持した長さ5～100cmの保温領域を通過させて急激な冷却を抑制した後、この熔融マルチフィラメントを急冷して固体マルチフィラメントに変え、300～1500m/minで引き取り、まず未延伸マルチフィラメントを得て、この未延伸マルチフィラメントを一旦巻き取った後あるいは巻き取ることなく延伸工程に供し、次いで緊張下で熱処理することを特徴とする請求項1の高強度ポリエステル繊維の製造法、である。

【0008】本発明に用いるポリマーは、実質的にテレフタル酸と1,3-プロパンジオールを重縮合せしめて得られるポリトリメチレンテレフタレートである。本発明において実質的には、ポリトリメチレンテレフタレートホモポリマーであっても以下に示すポリトリメチレンテレフタレートコポリマーであ

molecule at middle methylene part amount of trimethylene portion molecule to be large shape which bending is done most stability in order to take structure, number of molecules of unit per cross-sectional area became small in thermodynamic and it understood that strength becomes slow. Therefore, design of yarn-spinning method which considers special molecular structure by all means becomes necessary in high strengthening of poly trimethylene terephthalate fiber but, this kind of examination is not reported so far.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] It is to try to offer poly trimethylene terephthalate fiber and its production method which in industrially it can produce problem of this invention, in stability, had strength of the 5 g/d or greater.

[0007]

[Means to Solve the Problems] These inventors, strength in order to improve, property of poly trimethylene terephthalate polymer, the spinning condition by fact that it sets to quite specific narrow range, discovered possibility which can solve above-mentioned problem, furthermore result of examination, arrived in this invention. first of namely, this invention is formed substantially from poly trimethylene terephthalate, relationship between strength 5 g/d or greater, elongation 20 to 40%, elastic modulus Q(g/d) and elastic recovery ratio R(%) satisfies Formula (1), strength polyester fiber which designates that peak temperature of the loss tangent is 97 to 120℃ as feature, is,

$$0.2 \leq Q/R \leq 0.45 \quad *** (1)$$

As for second of this invention, polymer where intrinsic viscosity 1 or more is formed substantially from the poly trimethylene terephthalate after melting from spinneret extrusion, Passing temperature-holding region of length 5 to 100 cm which is kept in atmospheric temperature of 80 to 200℃ which provides dissolving multifilament in spinneret directly below, you controlled sudden cooling rear, quench doing this dissolving multifilament, production method of high strength polyester fiber of the Claim 1 which designates that it changes into solid multifilament, take up, obtains undrawn multifilament first with 300 to 1500 m/min, after retracting this undrawn multifilament once or it offers to stretching process without retracting, heat treatment does next under tension as feature, is.

[0008] Polymer which is used for this invention, substantially condensation polymerization doing the terephthalic acid and 1,3-propanediol, is poly trimethylene terephthalate which is acquired. Regarding to this invention, substantially, even when

ってもよいことを示す。すなわち、本発明の効果を損なわない範囲で、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸テトラブチルポスホニウム塩等の酸成分や、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等のグリコール成分、ε-カプロラクトン、4-ヒドロキシ安息香酸、ポリオキシエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が10重量% (wt%) 未満共重合されていてもよい。

【0009】また、必要に応じて、各種の添加剤、例えば、艶消し剤、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤などを共重合、または混合してもよい。本発明に用いるポリマーは、トリメチレンテレフタレートオリゴマーの含有量が3wt%以下であることが好ましく、これによって毛羽による強度低下を避けることが可能になるほか、工業的に必要な紡糸安定性を確保できる。尚、トリメチレンテレフタレートオリゴマーとは、通常トリメチレンテレフタレート単位が2~4繋がったオリゴマーであり、線状構造であっても、環状構造であってもよい。3wt%を超える場合には、例えば、紡糸する場合、オリゴマーが紡口周りに析出し、糸切れ、毛羽が起こってしまう。尚、ここで長時間紡糸を行うためには、1. 5wt%以下が好ましく、更に好ましくは1wt%である。更に、得られた繊維の毛羽が少なくなるという点では、0. 5wt%以下、更に好ましくは0. 3wt%以下が好ましく、もちろん理想的は不含である。

【0010】更に、本発明に用いるポリマー中には、分子量300以下の有機物の含有量が1wt%以下であることが好ましく、この範囲内で一層のワイピング周期の延長と着色しないとか、耐光性に優れるといった性能を確保できる。ここで言う分子量300以下の有機物とは、ポリマーに共重合されていない有機物である。本発明者らの検討によれば、分子量300以下の有機物としては、アリルアルコール、アクロレイン、2-ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、グリシジルメチルエーテル、オキシプロピルメチルエーテル等が存在し、これらの化合物の総量が成形性、製品耐久性、耐候性に大きな影響を与えることを見出した。分子量300以下の有機物の含有量が1wt%を超える場合には、例えば、紡糸する時に糸切れや毛羽が発生しやすくなったり、光で着色しやすいものになってしまう。さらに好ましくは、分子量300以下の有機物の含有量が500ppm以下であり、特に好ましくは、1000ppm以下である。もちろん、理想的には不含である。

being a poly trimethylene terephthalate homopolymer, it shows fact that it is possible to be a poly trimethylene terephthalate copolymer which it shows below. In range which does not impair effect of namely, this invention, isophthalic acid, the succinic acid, adipic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 5-sulfo isophthalic acid tetra butyl POS ja3 ja2 ウム salt or other acid component and the 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, cyclohexane dimethanol or other glycol component, -caprolactone, 4-hydroxybenzoic acid, polyoxyethylene glycol and the polytetramethylene glycol etc may be copolymerized under 10 weight % (wt%).

[0009] In addition, according to need and various additive, or it is possible to copolymerize mix for example matting agent, heat stabilizer, foam inhibitor, bluing agent, the flame retardant, antioxidant, ultraviolet absorber, infrared absorber, crystal nucleating agent and fluorescent whitener etc. Besides it becomes possible as for polymer using for this invention, to be desirable, for content of oligomer of trimethylene terephthalate to be 3 wt% or less, to avoid strength decrease due to feather with this, it can guarantee the spinning stability which is necessary for industrially. Furthermore trimethylene terephthalate oligomer, also is possible to be oligomer where usually trimethylene terephthalate unit is connected 2 to 4, be linear structure to be ring structure. When it exceeds 3 wt%, when for example yarn-spinning it does, oligomer precipitates to spinneret surroundings, yarn break and feather happen. Furthermore in order to do lengthy yarn-spinning here, 1.5 wt% or less is desirable, furthermore it is a preferably 1 wt%. Furthermore, in point that, 0.5 wt% or less, furthermore preferably 0.3 wt% or less is desirable, feather of fiber which is acquired decreases, ideal is uncontained of course.

[0010] Furthermore, it is desirable in polymer which is used for this invention extension of more wiping cycle colors inside this range unless, for the content of organic substance of molecular weight 300 or below to be 1 wt% or less, performance that can be guaranteed is superior in light resistance. organic substance of molecular weight 300 or below referred to here is organic substance which is not copolymerized in polymer. According to examination of these inventors, as organic substance of molecular weight 300 or below, the allyl alcohol, acrolein, 2-butanol, hexanol, heptanol, glycidyl methyl ether and the oxypropyl methyl ether etc exist, fact that total weight of these compound produces big effect on moldability, product durability and weather resistance was discovered. When content of organic substance of molecular weight 300 or below exceeds 1 wt%, when the for example yarn-spinning doing, it becomes something which yarn break and feather become easy, to occur are easy to color with light. Furthermore

【0011】本発明に用いるポリマーは、融点が $227^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。ここで融点とは、 $220\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲で融解と考えられるピークのピーク値と定義する。融解ピークが複数存在する場合（ショルダーピークも含む）は、低い温度のピークを融点とする。融点が $227^{\circ}\text{C}$ 未満では耐候性の低下が起こりやすくなる。例えば、一度ポリトリメチレンテレフタレートを合成し、そのポリマーを $200^{\circ}\text{C}$ 程度で固相重合すると、オリゴマー量は大きく低下させることができる。しかしながら、固相重合を行うと、原料ポリマーの融点は、大きく低下し、 $225^{\circ}\text{C}$ にも満たない状態となる。このようなポリマーの中には、トリメチレングリコールが2量化して生成するビス-3-ヒドロキシプロピルエーテルが大量に共重合されたり、末端カルボキシル基量が増えたりする結果、紡糸安定性や耐候性が低下しやすい。好ましいポリマーの融点としては $230^{\circ}\text{C}$ 以上であり、更に好ましくは $233^{\circ}\text{C}$ 以上である。

【0012】本発明に用いるポリマーは、極限粘度 $[\eta]$ が1以上であり、更に好ましくは1.2以上である。この範囲で、強度、紡糸性に優れた繊維を得ることができる。極限粘度が1未満の場合は、ポリマーの分子量が低すぎるため強度発現が困難となる。逆に極限粘度が2.5を超える場合は、熔融粘度が高すぎるために紡糸時にメルトフラクチャーや紡糸不良が生じるので好ましくはない。

【0013】本発明に用いるポリマーの製法として、好ましい一例を挙げるならば、テレフタル酸、またはテレフタル酸ジメチルを原料とし、これにトリメチレングリコールを酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸コバルト、酢酸マンガンのいった金属酢酸塩1種あるいは2種以上を0.03~0.1wt%加え、常圧下あるいは加圧下でエステル交換率90~98%でビスヒドロキシプロピルテレフタレートを得る。このように本発明の目的を達成させるためには、遷移金属以外の金属酢酸塩を用いることが好ましい。

【0014】次に、チタンテトライソプロピキシド、チタンテトラブトキシド、三酸化アンチモンといった触媒の1種あるいは2種以上を好ましくは0.03~0.15wt%、さらに好ましくは0.03~0.1wt%添加し、 $250\sim 270^{\circ}\text{C}$ で減圧下反応させる。重合の任意の段階で、好ましくは重合反応

content of organic substance of preferably and molecular weight 300 or below is the 5000 ppm or less, is particularly preferably and 1000 ppm or less. Of course, it is a uncontained in ideal.

[0011] As for polymer which is used for this invention, it is desirable for the melting point to be  $227^{\circ}\text{C}$  or higher. Here melting point, peak value of peak which is thought melting in range of  $220$  to  $250^{\circ}\text{C}$  it defines. When melting peak multiple it exists, (Also shoulder peak includes.) designates peak of the low temperature as melting point. melting point under  $227^{\circ}\text{C}$  decrease of weather resistance becomes easy to happen. When for example one time poly trimethylene terephthalate is synthesized, polymer solid phase polymerization is done with  $200^{\circ}\text{C}$  extent, it can decrease oligomer amount largely. But, when solid phase polymerization is done, melting point of starting material polymer decreases the largely, becomes state which is not full even in  $225^{\circ}\text{C}$ . In this kind of polymer, trimethylene glycol doing dimerization bis-3-hydroxypropyl ether which is formed is copolymerized in large scale, result, spinning stability and weather resistance where amount of carboxyl endgroups increases are easy to decrease. It is a  $230^{\circ}\text{C}$  or higher as melting point of desirable polymer, furthermore is a preferably  $233^{\circ}\text{C}$  or higher.

[0012] As for polymer which is used for this invention, intrinsic viscosity  $[\eta]$  is 1 or more, furthermore is preferably 1.2 or more. In this range, fiber which is superior in strength and spinning property can be acquired. When intrinsic viscosity is under 1, because molecular weight of polymer is too low, strength manifestation becomes difficult. When intrinsic viscosity exceeds 2.5 conversely, because melt viscosity is too high melt fracture and yarn-spinning defect occur at time of yarn-spinning there is not a preferably.

[0013] Desirable one example is listed as production method of polymer which is used for this invention, if is, terephthalic acid or dimethyl terephthalate is designated as the starting material, trimethylene glycol metal acetate one, two kinds or more such as calcium acetate, magnesium acetate, zinc acetate, the cobalt acetate and manganese acetate 0.03 to 0.1 wt% is added in this, under ambient pressure or under pressurizing bis hydroxypropyl terephthalate is obtained with ester exchange ratio 90 to 98%. This way in order to achieve object of this invention, it is desirable to use metal acetate other than transition metal.

[0014] Next, preferably 0.03 to 0.15 wt%, furthermore preferably 0.03 to 0.1 wt% it adds one, two kinds or more of catalysts such as titanium tetra isopropoxide, titanium tetra butoxide and antimony trioxide, under vacuum reacts with  $250$  to  $270^{\circ}\text{C}$ . With optional step

応の前に安定剤を入れることが樹脂組成物の白度、ポリトリメチレンテレフタレートオリゴマーや分子量が300以下の有機物量を特定量に制御できる観点で好ましい。この場合の安定剤としては、5価または／および3価のリン化合物やヒンダードフェノール系化合物が好ましい。5価または／および3価のリン化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等が挙げられ、特に、トリメチルホスファイトが好ましい。ヒンダードフェノール系化合物とは、フェノール系水酸基の隣接位置に立体障害を有する置換基を持つフェノール系誘導体であり、分子内に1個以上のエステル結合を有する化合物である。

【0015】具体的には、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンゼン)イソフタル酸、トリエチルグリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオエチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を例示する。中でもペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。

【0016】上記の方法で得られたポリマーには、一般的に次に示す性質がある。共重合されたビス-3-ヒドロキシプロピルエーテルの含有量は0.1wt%以下である。また、色相をb値で示すと10以下、場合によっては3以下である。また、末端カルボキシル基量は10~35mg当量/kgである。本発明の高強度ポリエステル繊維は、強度が5g/d以上である。使用するポリマーの極限粘度、不純物量、紡糸条件が最適なものは、6~7g/dも可能な繊維である。

【0017】本発明の高強度ポリエステル繊維の特徴の一つは、強度を高めても伸度が20%未満にならないことである。例えば、ポリエチレンテレフタレートは延伸倍率を高め、強度を上げてゆくと伸度も大幅に低下し、最終的には数%まで下がる

of polymerization, to insert the stabilizer before preferably condensation polymerization, whiteness of resin composition, it is desirable with the viewpoint where poly trimethylene terephthalate oligomer and molecular weight can control organic substance amount of the 300 or below in certain amount. As stabilizer in this case, phosphorus compound and hindered phenol compound of pentavalent and/or trivalent are desirable. As phosphorus compound of pentavalent and/or trivalent, you can list trimethyl phosphate, triethyl phosphate, the tributyl phosphate, triphenyl phosphate, trimethyl phosphite, triethyl phosphite, tributyl phosphite and triphenyl phosphite etc, especially, trimethyl phosphite is desirable. hindered phenol compound is phenol type derivative which has substituent which possesses geometric constraint in vicinal position of phenol type hydroxy group, it is a compound which possesses ester bond of the one or more in intramolecular.

[0015] Concretely, it can illustrate pentaerythritol-tetrakis[3(3,5-di-tert butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butyl phenyl) butane, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzyl) benzene, the 3,9-bis{2-[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyl oxy]-1,1-di methylethyl}-2,4,8,10-tetraoxa spiro[5,5] undecane, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-di methylbenzene) isophthalic acid, triethyl glycol-bis[3(3-tert-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 1,6-hexanediol-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 2,2-thio-di ethylene-bis[3(3,5-di-tert butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] and octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]. pentaerythritol-tetrakis[3(3,5-di-tert butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] is desirable even among them

[0016] There is a property which is shown generally next in polymer which is acquired with above-mentioned method. content of bis-3-hydroxypropyl ether which is copolymerized is 0.1 wt% or less. In addition, when hue is shown with b value, it is a 3 or less than 10 or below, depending upon when. In addition, amount of carboxyl endgroups is 10 to 35 mg equiv/kg. As for high strength polyester fiber of this invention, strength is 5 g/d or greater. intrinsic viscosity of polymer which you use, amount of impurity and spinning condition as for any optimum things, 6 to 7 g/d are possible fiber.

[0017] One of feature of high strength polyester fiber of this invention, raising strength, is that elongation is not under 20%. When for example polyethylene terephthalate raises draw ratio, increases strength also

。これはポリトリメチレンテレフタレート分子がZ型の屈曲した結晶構造を示し、完全伸びきり構造の76%程度しがc軸の長さが無いことに由来する。このように強度を高めても伸度が残るためにタフネスに優れた繊維となる。尚、伸度が40%を超えるような延伸倍率では強度発現率が小さく、本発明の目的を満足しない。好ましくは、20~30%である。

【0018】また、本発明の高強度ポリエステル繊維は、弾性率 $Q$  (g/d)と20%伸長後1分間放置後の弾性回復率 $R$  (%)とが式(1)を満足することが必要である。

$$0.2 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots (1)$$

$Q/R > 0.45$ では弾性率が高すぎるために、ソフトな風合いが得られないか、あるいは弾性回復性が不足し、一度応力が加わって変形した繊維は元に戻らなくなってしまい、形態安定性の悪い布帛しか得ることができなったりする。逆に、 $Q/R < 0.2$ となる領域は実質存在しないため、本発明においては、0.2を $Q/R$ の下限界としている。式(1)の範囲となりうる具体的な弾性率は、通常25~40 g/d、弾性回復率は80~99%となる。

【0019】本発明の高強度ポリエステル繊維は、動的粘弾性測定から求められる損失正接のピーク温度(以下、 $T_{max}$ と略記する)が97~120℃であることが必要である。 $T_{max}$ は、非晶部分の分子密度に対応するので、この値が大きくなるほど非晶部分の分子密度が高くなる。高強度を達成させるためには、非晶部分の配向、すなわち分子密度の増大が必要となってくる。 $T_{max}$ が97℃未満では、非晶部分の分子密度が低すぎて、高強度を達成できない。また、 $T_{max}$ が120℃よりも高いと、非晶部分の配向が高すぎて圧縮や屈曲に対して繊維が弱くなり、毛羽が発生しやすくなる。好ましくは、108~115℃である以下、本発明の高強度ポリエステル繊維を紡糸する方法を示す。

【0020】すなわち、極限粘度が1以上の実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成されるポリマーを溶融後紡口より押出し、溶融マルチフィラメントを紡口直下に設けた80~200℃の雰囲気温度に保持した長さ5~100cmの保温領域を通過させて急激な冷却を抑制した後、この溶融マルチフィラメントを急冷して固体マルチフィラメントに変え、300~1500 m/minで引き取り、まず未延伸マルチフィラメ

nt elongation decreases greatly, finally goes down to several %. This poly trimethylene terephthalate molecule bending of type Z shows crystal structure which is done, the 76 % of complete extension drill structure does and derives in without being length of c axis. This way raising strength, it becomes fiber which because the elongation remains is superior in toughness. Furthermore, with kind of draw ratio where elongation exceeds the 40 % strength manifestation ratio is small, does not satisfy object of the this invention. It is a preferably and a 20 to 30 %.

[0018] In addition, as for high strength polyester fiber of this invention, it is necessary for the elastic modulus  $Q$ (g/d) and after 20 % elongation elastic recovery ratio  $R$ (%) after 1 minute leaving to satisfy the Formula (1).

$$0.2 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots (1)$$

With  $Q/R > 0.45$  soft texture is not acquired because elastic modulus is too high, or or elastic recovery becomes insufficient, one time stress joins and the fiber which it becomes deformed stops returning to origin, only the cloth where shape stability is bad can acquire. Conversely, region which becomes  $Q/R < 0.2$  because substance it does not exist, regarding to this invention, has designated 0.2 as the lower limit of  $Q/R$ . As for exemplary elastic modulus which can become range of Formula (1), usually as for 25 to 40 g/d and elastic recovery ratio it becomes 80 to 99 %.

[0019] As for high strength polyester fiber of this invention, it is necessary for peak temperature (Below,  $T_{max}$  you briefly describe.) of the loss tangent which is sought from dynamic viscoelasticity measurement to be 97 to 120 °C. Because  $T_{max}$  corresponds to molecule density of noncrystalline part, molecule density of the extent noncrystalline part where this value becomes large becomes high. In order to achieve high strength, orientation of noncrystalline part, namely increase of molecule density becomes necessary.  $T_{max}$  under 97 °C, molecule density of noncrystalline part being too low, cannot achieve high strength. In addition, when  $T_{max}$  it is high in comparison with 120 °C, orientation of noncrystalline part being too high, fiber becomes weak vis-a-vis compression and bending, feather becomes easy to occur. Below being a preferably and a 108 to 115 °C, method which high strength polyester fiber of the this invention yarn-spinning is done is shown.

[0020] Polymer where namely, intrinsic viscosity 1 or more is formed substantially from the poly trimethylene terephthalate after melting from spinneret extrusion, Passing temperature-holding region of length 5 to 100 cm which is kept in atmospheric temperature of 80 to 200 °C which provides dissolving multifilament in spinneret directly below, you controlled sudden cooling



ントを得て、この未延伸マルチフィラメントを一旦巻き取った後あるいは巻き取ることなく延伸工程に供し、次いで緊張下で熱処理を行うという高強度ポリエステル繊維の製造法である。

【0021】ここで延伸工程に供すこととは、紡糸を行った後にボビン等に巻き取り、この糸を別の装置を用いて延伸する、いわゆる、通常延伸法を指し、また、紡口より押し出されたポリマーが完全に冷却固化した後、一定の速度で回転している第一ロールに数回以上巻き付けられることにより、ロール前後での張力が全く伝わらないようにし、第一ロールと第一ロールの次に設置してある第二ロール、更には同様に並んだ第三あるいはそれ以上のロールとの間で、単一あるいは多段延伸を行うような、紡糸と延伸工程とを直結した、いわゆる、直接延伸法を指す。

【0022】本発明の高強度ポリエステル繊維の製造法は、ポリマーを溶融紡糸する際の紡糸温度が230～320℃であることが好ましく、更に好ましくは235～300℃、特に好ましくは240～280℃の範囲である。紡糸温度が230℃未満では、温度が低過ぎて安定した溶融状態になり難く、得られた繊維の斑が大きくなり、また満足し得る強度、伸度を示さなくなる。また、紡糸温度が320℃を越えると熱分解が激しくなり、得られた糸は着色し、また満足し得る強度、伸度を示さなくなる。

【0023】糸の巻取速度については、特に制限はないが、通常300～1500m/minであり、好ましくは300～1000m/min、さらに好ましくは300～500m/minで巻き取る。巻取速度が1500m/minを越えると、巻き取る前に結晶化が進み過ぎ、延伸行程で延伸倍率を上げることができないために、分子を配向させることができず、十分な糸強度を発現できなくなる。

【0024】延伸時の延伸倍率は、紡糸速度に依存するために一概にいうことはできないが、通常は2～6倍、好ましくは3～5倍が良い。延伸倍率が2倍以下では、延伸により十分にポリマーを配向させることができず、得られた糸の強度や弾性回復率は低いものになってしまう。また6倍以上では糸切れが激しく、安定して延伸を行うことができない。

rear, quench doing this dissolving multifilament, it is a production method of high strength polyester fiber that it changes into solid multifilament, take up, obtains undrawn multifilament first with the 300 to 1500 m/min, after retracting this undrawn multifilament once or it offers to stretching process without retracting, does heat treatment next under tension.

[0021] It offers to stretching process here, thing, After doing yarn-spinning, in bobbin etc windup, This yarn making use of another equipment you draw, so-called, usually drawing method to point, In addition, polymer which was pushed out compared to spinneret did cooling and solidification completely rear, In in first roll which is turning with fixed rate several times being wound to depend, tension with approximately of roll that tried is not transmitted completely, second roll which first roll and first roll is installed next, furthermore third which lines up in same way with roll above that, it seems that does single or the multistep drawing, yarn-spinning and twisting step direct connection did, so-called and it points to drawing method directly.

[0022] As for production method of high strength polyester fiber of this invention, when melt spinning doing the polymer, it is desirable for spinning temperature to be 230 to 320 °C, furthermore it is a range of preferably 235 to 300 °C and particularly preferably 240 to 280 °C. spinning temperature under 230 °C, temperature being too low, becomes difficult to become molten state which is stabilized, mottling of the fiber which is acquired large stops showing strength and elongation which in addition it can be satisfied. In addition, when spinning temperature exceeds 320 °C, thermal decomposition becomes extreme, colors yarn which is acquired, stops showing the strength and elongation which in addition it can be satisfied.

[0023] Concerning windup speed of yarn, especially restriction it is not, but it is a 300 to 1500 m/min usually, preferably 300 to 1000 m/min, furthermore it retracts with preferably 300 to 500 m/min. When windup speed exceeds 1500 m/min, before retracting, crystallization advances too much, because it is not possible to increase draw ratio with drawing distance, it not to be possible fact that orientation it does molecule, it cannot reveal sufficient yarn strength and becomes.

[0024] As for draw ratio at time of drawing, it cannot say unconditionally because it depends on spinning rate, but usually the 2 to 6-fold and preferably 3 to 5 times are good. draw ratio with 2 times or less, orientation cannot do polymer in fully with drawing, intensity and elastic recovery ratio of yarn which is acquired become low ones. In addition with 6 times or more yarn break stabilizing, cannot be extreme, do drawing.

【0025】本発明の高強度ポリエステル繊維の製造法は、紡口から出た溶融マルチフィラメントを直ちに急冷させず、紡口直下に設けた80～200℃の雰囲気温度に保持した長さ5～100cmの保温領域を通過させて急激な冷却を抑制した後、この溶融マルチフィラメントを急冷して固体マルチフィラメントに変えて続く延伸工程に供することが極めて重要である。この保温領域を通過させることで、ポリマーを急冷による微細な結晶や極度に配向した非晶部分の生成を抑制し、延伸工程で延伸されやすい非晶構造を作ることができる。

【0026】ポリトリメチレンテレフタレートは、例えば、ポリエチレンテレフタレートといったポリエステルに比較して遥かに速い結晶化速度を有しているため、このような徐冷を行うことは、微細な結晶や極度に配向した非晶部分の生成を抑制する上で極めて有効な方法である。80℃未満では若干急冷気味となり、延伸倍率を上げにくくなる。また、200℃以上では糸切れが起こりやすくなる。このような保温領域の温度は80～200℃であり、好ましくは100～150℃である。また、この保温領域の長さは5～100cmであり、好ましくは10～50cmである。

【0027】本発明の高強度ポリエステル繊維の製造方法は、延伸の際に熱を付与することが好ましく、この熱付与によって分子が動きやすくなり、毛羽が発生することなく安定な延伸を行うことができる。このような温度はロールによって付与できる。すなわち、延伸ゾーンでは30～80℃が好ましく、さらに好ましくは35～70℃、特に好ましくは40℃～65℃である。延伸ゾーンの温度が30℃未満では延伸の際に糸切れが多発し、連続して繊維を得ることができない。また80℃を越えると延伸ロールなどの加熱ゾーンに対する繊維の滑り性が悪化するため単糸切れが多発し、毛羽だらけの糸になってしまう。また、ポリマー同士がすり抜けてしまうため十分な配向がかからなくなり弾性回復率が低下する。

【0028】本発明の高強度ポリエステル繊維の製造法は、延伸を行った後で、更に延伸をしながら、あるいは緊張下で熱処理を行うことが必要である。この熱処理は90～220℃が好ましく、さらに好ましくは100～190℃、特に好ましくは110～190℃で行う。熱処理温度が90℃未満では繊維の結晶化が十分に起こらず、弾性回復性が悪化する。また、22

[0025] Passing temperature-holding region of length 5 to 100 cm which is kept in atmospheric temperature of 80 to 200 °C where production method of high strength polyester fiber of this invention quench does not do the dissolving multifilament which comes out of spinneret at once, provides in the spinneret directly below, after controlling sudden cooling, quench doing this dissolving multifilament, changing into solid multifilament, quite it is important to offer to the stretching process which continues. By fact that this temperature-holding region is passed, polymer you control the formation of noncrystalline part which orientation is done in microscopic crystal, and the polarity due to quench you can make amorphous structure which is easy to be drawn with stretching process.

[0026] Because poly trimethylene terephthalate has had much fast crystallization rate by comparison with the polyester such as for example polyethylene terephthalate, fact that this kind of gradual cooling is done when controlling formation of noncrystalline part which orientation is done is the quite effective method in microscopic crystal and polarity. Under 80 °C it becomes quench feeling somewhat, becomes difficult to increase draw ratio. In addition, with 200 °C or higher yarn break becomes easy to happen. temperature of this kind of temperature-holding region is 80 to 200 °C, is preferably 100 to 150 °C. In addition, length of this temperature-holding region is 5 to 100 cm, is preferably 10 to 50 cm

[0027] As for manufacturing method of high strength polyester fiber of this invention, granting heat case of the drawing becomes desirable, molecule easy to move depending upon this thermal grant, stability it is possible without feather occurring to do drawing. It can grant this kind of temperature with roll. With namely, drawing zone 30 to 80 °C is desirable, furthermore it is a preferably 35 to 70 °C and a particularly preferably 40 °C to 65 °C. temperature of drawing zone under 30 °C yarn break can occur frequently the case of drawing, can continue and cannot acquire fiber. In addition when it exceeds 80 °C, because drawing roll or other heated zone lubricity of the fiber which confronts deteriorates, single fiber break occurs frequently, becomes yarn of fluffed. In addition, polymer does, because it comes out, sufficient orientation stops catching and elastic recovery ratio decreases.

[0028] As for production method of high strength polyester fiber of this invention, after doing drawing, furthermore doing drawing while, or it is necessary to do heat treatment under tension. 90 to 220 °C is desirable, furthermore does this heat treatment with preferably 100 to 190 °C and the particularly

0℃より高い温度では繊維が熱処理ゾーンで切れてしまい延伸することができない。また、熱処理温度が160～200℃であつても弛緩状態では毛羽や糸切れが生じやすい。

[0029]

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、言うまでもなく本発明は実施例などにより何ら限定されるものでない。尚、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した。

## (1) 極限粘度

この極限粘度  $[\eta]$  は次の定義式に基づいて求められる値である。

[0030]

[数1]

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} 1 / (C \times (\eta_r - 1))$$

【0031】定義式の  $\eta_r$  は純度98%以上のo-クロロフェノールで溶解したポリエステルポリマーの希釈溶液の35℃での粘度を、同一温度で測定した上記溶剤自体の粘度で割った値であり、相対粘度と定義されているものである。またCは、上記溶液100ml中のグラム単位による溶質重量値である。

## (2) 損失正接

オリエンテック(株)製レオバイブロンを用い、乾燥空气中、測定周波数110Hz、昇温速度5℃/分にて、各温度における損失正接( $\tan \delta$ )、および動的弾性率を測定した。その結果から、損失正接-温度曲線を求め、この曲線上で損失正接のピーク温度である  $T_{max}$  (℃) を求めた。昇温速度5℃/min、測定周波数110Hzで求めた。

## (3) 融点

セイコー電子(株)製DSCを用い、20℃/minの昇温速度で100ml/minの窒素気流下中で測定した。ここでは、融解のピークのピーク値を融点とした。

preferably 110 to 190 °C. heat treatment temperature under 90 °C crystallization of fiber elastic recoverydeteriorates not to happen in fully. In addition, with temperature which is higher than 220 °C fiberbeing heat treatment zone, it is cut off and cannot draw. In addition, heat treatment temperature being 160 to 200 °C, with relaxed state fluff andthe yarn break are easy to occur.

[0029]

[Embodiment of Invention] Below, listing Working Example, you explain this invention in detail, but until you say, this invention is not something which is limited by Working Example etc without. Furthermore it measured main measured value in Working Example with the method below.

## (1) Intrinsic viscosity

As for this intrinsic viscosity  $[\eta]$  basis being attached to next pre-defined equation, it is a value which is sought.

[0030]

[Mathematical Formula 1]

【0031】  $\eta_r$  of pre-defined equation is value which is divided with the viscosity of above-mentioned solvent itself which measured viscosity with the 35 °C of dilute solution of polyester polymer which is melted with o-chlorophenol of the purity 98 % or more, with same temperature relative viscosity is something which is defined. In addition C is solute weight due to gram unit in the above-mentioned solution 100 ml.

## (2) Loss tangent

Making use of Orientech Corporation (DN 69-607-355 0) make Rheovibron, in dry air, with measurement frequency 110 Hz and the rate of temperature increase 5 °C per minute, loss tangent ( $\tan \delta$ ), and dynamic modulus in each temperature were measured. From result, loss tangent -temperature curve was sought,  $T_{max}$  (°C) which is a peak temperature of the loss tangent on this curve was sought. It sought with rate of temperature increase 5 °C/min and measurement frequency 110 Hz.

## (3) Melting point

Making use of Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-207 7) make DSC, with heating rate of 20 °C/min it measured with nitrogen stream Shimadzu of 100 ml/min. Here, peak value of peak of melting was

## (4) ポリトリメチレンテレフタレートオリゴマーの定量

微細化したポリエステル樹脂組成物、ポリエステル繊維を、ソックスレー抽出器を用いて、クロロホルムで50時間抽出して、得られたオリゴマーを、用いた試料に対する重量%で示した。

## (5) 分子量300以下の有機物の構造決定と定量

(2) で得たクロロホルム液からポリエステル樹脂組成物、繊維に含まれる分子量300以下の有機物を求めた。キャピラリーカラムを備えたガスクロマトグラフィーを用いて分析を行った。用いたカラムはシリコン系とポリエチレングリコール系の2種を用いた。分離した各成分について、構造決定にはマスペクトル(GC-MS)を用い、その秤量は検量線を作成し、用いた試料に対する濃度をppmで求めた。

## (6) 弾性回復率

弾性回復性は、下記の方法で得られる弾性回復率として求めた。

【0032】繊維をチャック間距離20cmで引張試験機に取り付け、伸長率20%まで引張速度20cm/minで伸長し1分間放置する。この後、再び同じ速度で元の長さ(L)までもどし、この時応力がかかっている状態でのチャックの移動距離(残留伸び: L')を読みとり、以下の式に従って求めた。

$$\text{弾性回復率} = (L - L') \times 100 / L$$

## 【0033】

【実施例1】テレフタル酸ジメチルと1,3-プロパンジオールを1:2のモル比で仕込み、理論ポリマー量の0.1wt%に相当する酢酸カルシウムと酢酸コバルトの混合物(9:1)を加え、徐々に昇温し240℃でエステル交換反応を完結させた。得られたエステル交換物にチタンテトラブトキシドを理論ポリマー量の0.1wt%添加し、270℃で2時間反応させた。得られたポリマーの極限粘度は1.6であった。オリゴマー量は0.1wt%であり、分子量300以下の有機物量は、330ppm、融点は234℃であった。

【0034】得られたポリマーチップを乾燥させた後、36個の丸断面の孔を持つ紡口を用い、270℃で熔融させたポリマーを長さ30cmの、120℃の保温筒を通過させ、紡糸速度

designated as melting point.

## (4) Quantification of poly trimethylene terephthalate oligomer

Polyester resin composition and polyester fiber which narrowing are done, 50 hours extracting with chloroform making use of Soxhlet extractor, it showed with the weight % for sample which uses oligomer which is acquired.

## (5) Structure determination of organic substance of molecular weight 300 or below quantification

Organic substance of molecular weight 300 or below which from chloroform liquid which is acquired with the (2) is included in polyester resin composition and fiber was sought. You analyzed making use of gas chromatography which has capillary column. column which it uses used 2 kinds of silicon-based and polyethylene glycol type. Concerning each component which it separates, making use of mass spectrum (GC-MS), the measured weight drew up quantification line in structure determination, sought concentration for sample which is used with ppm.

## (6) Elastic recovery ratio

It sought elastic recovery, as elastic recovery ratio which is acquired with the below-mentioned method.

[0032] With chuck spacing 20 cm you install fiber in tensile tester, to elongation 20 % the elongation do with strain rate 20 cm/min and 1 minute leave. After this, you reset to original length (L) again with same rate, following displaced distance (residual elongation: L') of chuck with state where this time the stress catches to formula of reading and below, you sought.

$$\text{Elastic recovery ratio} = (L - L') \times 100 / L$$

## [0033]

[Working Example 1] Temperature rise it did dimethyl terephthalate and 1,3-propanediol gradually including blend (9:1) of calcium acetate and cobalt acetate which are suitable to 0.1 wt% of the addition and theory amount of polymer with mole ratio of 1:2, transesterification completed with 240 °C. 0.1 wt% of theory amount of polymer it added titanium tetrabutoxide in ester exchange product which is acquired, 2 hours reacted with 270 °C. intrinsic viscosity of polymer which is acquired was 1.6. oligomer amount was 0.1 wt%, as for organic substance amount of molecular weight 300 or below, as for the 330 ppm and melting point was 234 °C.

[0034] After drying, polymer which is melted with 270 °C making use of the spinneret which has hole of round cross section of 36, passing, the constant

300 m/min で紡糸して未延伸糸を作成した。次いで、得られた未延伸糸をホットロール 53 °C、ホットプレート 140 °C、延伸倍率 4 倍、延伸速度 600 m/min で延撚を行い、50 d/36 f の延伸糸を得た。

【0035】繊維の物性は、融点 236 °C、 $T_{max}$  114 °C、強度 6.0 g/d、伸度 22%、弾性率 23 g/d、弾性回復率 83% であった。また、 $Q/R$  は 0.28 となり、式 (1) を満足することができた。

$$Q/R = 0.28 < 0.45$$

【0036】

【比較例 1】エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシド 0.1 wt% を用いた以外は実施例 1 と同様の反応を繰り返した。得られたポリマーのオリゴマー量は 3.5 wt% であり、分子量 300 以下の有機物量は、1700 ppm、融点は 233 °C であった。このポリマーを用いて紡糸を行ったが、紡口面に白い有機物が析出した。得られた繊維の強度は 4.1 g/d であった。

【0037】

【比較例 2】保温筒を用いずに、実施例 1 と同様の方法で紡糸を行ったところ、強度は 4.0 g/d、伸度 23% であった。

【0038】

【発明の効果】本発明の高強度ポリエステル繊維は、従来公知のポリトリメチレンテレフタレート繊維に比較して、強度が極めて高い繊維である。本発明の製造法は、従来のポリトリメチレンテレフタレート繊維に比べ、高強度と同時に残存伸度が高く、低弾性率、高弾性回復率を兼ね備えた高強度ポリエステル繊維を製造できるために、得られた高強度ポリエステル繊維をストッキング、タイツ、ジャージ、水着、ロープ、漁網、縫糸等に応用することができる。

temperature tube of 120 °C of length 30 cm, spinning doing polymer chip which it acquires with spinning rate 300 m/min, it drew up unstretched fiber. Next, unstretched fiber which is acquired draw twisting was done with the hot roll 53 °C, hot plate 140 °C, draw ratio 4-fold and drawing velocity 600 m/min, drawn fiber of 50d/36f was acquired.

[0035] Property of fiber, was melting point 236 °C,  $T_{max}$  114 °C, strength 6.0 g/d, the elongation 22%, elastic modulus 23 g/d and elastic recovery ratio 83%. In addition,  $Q/R$  became 0.28, it was possible to satisfy the Formula (1).

$$Q/R = 0.28 < 0.45$$

[0036]

[Comparative Example 1] Other than using titanium tetrabutoxide 0.1 wt% as ester exchange catalyst, reaction which is similar to Working Example 1 was repeated. oligomer amount of polymer which is acquired was 3.5 wt%, as for organic substance amount of molecular weight 300 or below, as for 1700 ppm and melting point was the 233 °C. yarn-spinning was done making use of this polymer, but white organic substance precipitated to spinneret face. strength of fiber which is acquired was 4.1 g/d.

[0037]

[Comparative Example 2] Without using constant temperature tube, when yarn-spinning was done with method which is similar to Working Example 1, intensity was 4.0 g/d and elongation 23%.

[0038]

[Effects of the Invention] High strength polyester fiber of this invention by comparison with polytrimethylene terephthalate fiber of prior public knowledge, is the fiber where strength quite is high. Because high strength polyester fiber where as for production method of this invention, remains elongation is high simultaneously with high strength in comparison with the conventional polytrimethylene terephthalate fiber, holds low elastic modulus and high elastic recovery ratio can be produced, the high strength polyester fiber which is acquired can be applied to hosiery, tights, the judge, swimwear, rope, fishing net and sewing yarn etc.